

N-ベンジルマレイミドの ラジカル重合に及ぼす溶媒の影響

相田 博* 高瀬 巖* 長谷川敏樹**

The Solvent Effects on the Radical Polymerization
of N-Benzylmaleimide

Hiroshi AIDA, Iwao TAKASE and

Toshiki HASEGAWA.

(Received Aug. 13, 1984)

The radical polymerization of N-benzylmaleimide was carried out in six solvents at 50° to 70°C, using 2,2'-azobisisobutyronitrile as an initiator. The rate of polymerization in cyclohexanone, dioxane, 2-butanone, benzene and ethylacetate is approximately proportional to the first power of both the initiator and the monomer concentration. On the other hand, the rate of polymerization in N,N-dimethylformamide (DMF) is proportional to the square root of the initiator concentration and the first power of the monomer concentration.

The intrinsic viscosities of polymers obtained from ethylacetate, benzene and DMF increase with increase in the monomer concentration and decrease with increase in the initiator concentration. On the other hand, the intrinsic viscosities of polymers from 2-butanone, cyclohexanone and dioxane increase slightly with increase in the monomer concentration and are almost independent of the initiator concentration. The mean values of the intrinsic viscosities from the latter solvents are one fourth to one fifth of those from the former solvents except DMF in the case of which the values are intermediate. It is likely that the chain transfer reaction to solvent is predominant in the radical polymerization of N-benzylmaleimide in the electron-donating solvent.

1 緒 言

N-置換マレイミドのラジカル重合については多くの研究が報告されているが、重合速度に対するモノマー濃度次数及び開始剤濃度次数は研究者によって著しく異なっており、¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 重合速度が開始剤濃度の平方根及びモノマー濃度の一乗に比例する典型的なラジカル重合の例はきわめて少ない。その原因の一つは溶媒に対する生長鎖ラジカルの連鎖移動反応にあるものと考えられる。そこで我々はN-ベンジルマレイミドについて6種の溶媒中でラジカル重合を行い、重合速度及び極限粘度を測定して溶媒効果を明らかにしようとした。

2 実験方法

N-ベンジルマレイミド(BzM)はMehtaら⁵⁾の方法を用いて、無水マレイン酸とベンジルアミンとから合成し、2回昇華して精製した。融点70～70.7℃(文献値⁶⁾70～72℃)。

シクロヘキサノン、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ベンゼン、ジオキサン、酢酸エチル、2-ブタノン等は常法に従って精製した。その他の試薬は市販特級品及び一級品をそのまま使用した。

次に、所定量のBzM、溶媒、AIBNを硬質ガラスにとり、真空ラインに接続して凍結-融解サイクルを2～3回繰り返して脱気し、封管した。これを所定の温度に保たれた恒温槽に入れて重合を行わせ、重合終了ののちサンプルの内容物をメタノールに注入してポリマーを沈殿させ、口過、乾燥し、秤量して重合率を求めた。

ポリマーの極限粘度はDMFを溶媒とし、ウベロデ粘度計を用いて30℃で測定した。

3. 実験結果

3.1 各種溶媒中における重合速度

重合率(重合したモノマーの濃度であらわす)と時間との関係はDMFの場合を除いて原点を通る直線である。一例としてシクロヘキサノン溶媒の場合を図1に示す。この直線の勾配から重合速度を求めた。DMF溶液では上に凸な曲線となり(図2)、その初期勾配から重合速度を求めた。

これを表1に示す。

次に重合速度とモノマー濃度及び重合速度と開始剤濃度との対数プロットを行い、これから反応次数を求めた。重合速度(R_p)は次のようにあらわされる。

$$R_p = k [AIBN]^{0.93} [M]^{1.00}$$

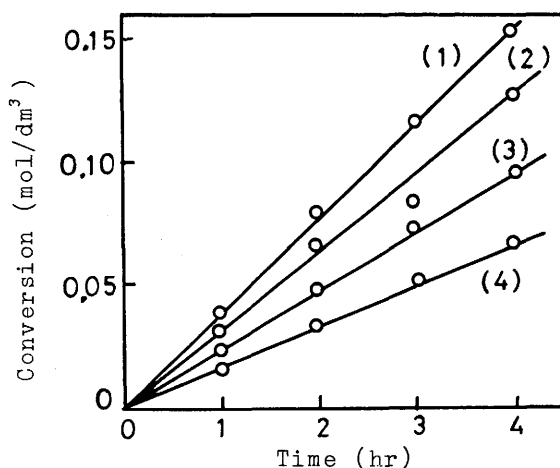


Fig. 1. Conversion-time plots for radical polymerization of N-benzylmaleimide in cyclohexanone at 50 °C. Monomer concentration(mol/dm³): (1) 1.07 (2) 0.856 (3) 0.642 (4) 0.428. AIBN(mol/dm³): 2.2×10^{-3} .

シクロヘキサノン溶液

$$R_p = k(AIBN)^{0.85}(M)^{1.00}$$

$$R_p = k(AIBN)^{0.84}(M)^{1.00}$$

$$R_p = k(AIBN)^{0.83}(M)^{1.00}$$

$$R_p = k(AIBN)^{0.82}(M)^{0.80}$$

$$R_p = k(AIBN)^{0.50}(M)^{1.00}$$

2-ブタノン溶液

ベンゼン溶液

ジオキサン溶液

酢酸エチル溶液

DMF溶液

DMF中では重合速度は開始剤濃度の平方根に比例し、二分子停止が起っているが、他の溶媒中では開始剤濃度の0.8~0.9乗に比例し、主として一分子停止が起っていると考えられる。同一重合条件(モノマー濃度 1.07 mol/dm^3 , 開始剤濃度 $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 温度 50°C)における重合速度を比較すると、酢酸エチル、ジオキサン、ベンゼン、シクロヘキサノン中にくらべDMF及び2-ブタノン中の重合速度は前者中の約3/10に減少している。

次にシクロヘキサノン溶液について重合速度の温度変化を測定した。 60°C では重合率と時間との関係は原点を通る直線となるが、 70°C では上に凸の曲線となる。これらの直線の勾配あるいは曲線の初期勾配から重合速度を求めた。これを表2に示す。各温度における重合速度は次のようにならわされる。

$$50^\circ\text{C} \quad R_p = k(AIBN)^{0.93}(M)^{1.00}$$

$$60^\circ\text{C} \quad R_p = k(AIBN)^{0.76}(M)^{1.00}$$

$$70^\circ\text{C} \quad R_p = k(AIBN)^{0.82}(M)^{0.80}$$

反応次数は高温ほど小さくなるが、温度による変化は著しくない。重合速度の温度変化より活性化エネルギーを算出すると、 79 kJ/mol とな

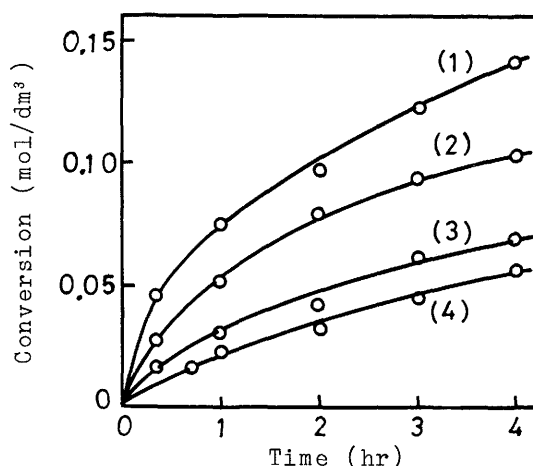


Fig. 2. Conversion-time plots for radical polymerization of N-benzylmaleimide in DMF at 50°C . Monomer concentration (mol/dm^3): (1) 1.07 (2) 0.856 (3) 0.642 (4) 0.428. AIBN (mol/dm^3): 2.2×10^{-3} .

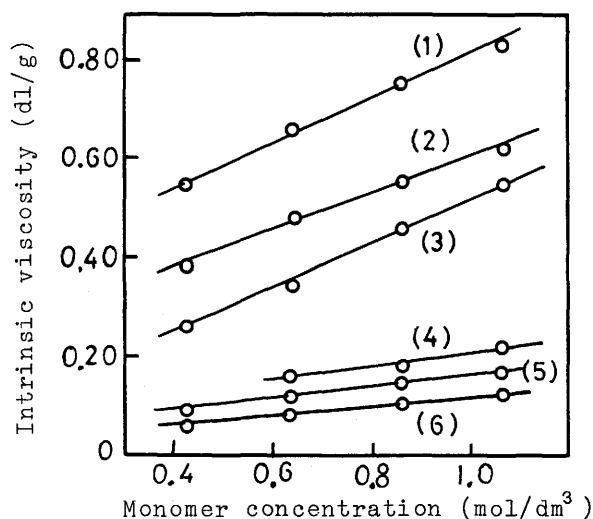


Fig. 3. Intrinsic viscosity of polymer vs. monomer concentration. Solvent: (1) ethylacetate (2) benzene (3) DMF (4) 2-butanone (5) cyclohexanone (6) dioxane.

Table 1. Rates of polymerization of N-benzylmaleimide at 50°C

Solvent	Monomer mol/dm ³	AIBN mol/dm ³ × 10 ³	Rate of poly- merization mol/dm ³ ·s × 10 ⁵	Monomer mol/dm ³	AIBN mol/dm ³ × 10 ³	Rate of poly- merization mol/dm ³ ·s × 10 ⁵
Cyclohexanone	1.07	2.2	1.13	0.642	7.2	1.13
	0.856	"	0.95	"	3.6	0.83
	0.642	"	0.71	"	2.2	0.48
	0.428	"	0.54	"	0.72	0.20
Dioxane	1.07	"	1.17	"	7.2	1.81
	0.856	"	0.95	"	3.6	1.05
	0.642	"	0.75	"	2.2	0.75
	0.428	"	0.50	"	0.72	0.28
DMF	1.07	"	0.38	"	7.2	0.38
	0.856	"	0.30	"	3.6	0.30
	0.642	"	0.23	"	2.2	0.23
	0.428	"	0.15	"	0.72	0.17
2-Butanone	1.07	"	0.35	"	7.2	0.61
	0.856	"	0.28	"	3.6	0.34
	0.642	"	0.22	"	2.2	0.22
	0.428	"	0.15	"	0.72	0.087
Ethylacetate	1.07	"	1.27	"	7.2	2.31
	0.856	"	1.11	"	3.6	1.25
	0.642	"	0.88	"	2.2	0.88
	0.428	"	0.72	"	0.72	0.34
Benzene	1.07	"	1.17	"	7.2	1.77
	0.856	"	0.92	"	3.6	1.07
	0.642	"	0.72	"	2.2	0.72
	0.428	"	0.48	"	0.72	0.25

Table 2. Temperature dependence on the rates of polymerization of N-benzylmaleimide in cyclohexanone.

Temp- erature °C	Monomer mol/dm ³	AIBN mol/dm ³ × 10 ³	Rate of poly- merization mol/dm ³ ·s × 10 ⁵	Monomer mol/dm ³	AIBN mol/dm ³ × 10 ³	Rate of poly- merization mol/dm ³ ·s × 10 ⁵
60	1.07	2.2	2.43	0.642	7.2	2.38
"	0.856	"	1.48	"	3.6	1.47
"	0.642	"	1.08	"	2.2	1.08
"	0.428	"	0.77	"	0.72	0.42
70	1.07	"	4.34	"	7.2	7.95
"	0.856	"	3.09	"	3.6	3.94
"	0.642	"	2.65	"	2.2	2.65
"	0.428	"	2.14	"	0.72	0.87

り、テトラヒドロフラン中の文献値³⁾(101 kJ/mol)にくらべてやや小さい。

3.2 重合物の極限粘度

重合物の極限粘度とモノマー濃度との関係を図3に、極限粘度と開始剤との関係を図4に示す。いずれの溶媒でも重合物の重合度はモノマー濃度を増すと、増大する。これに対して開始剤濃度を増すと、酢酸エチル、ベンゼン及びDMF系で得られたポリマーの重合度は減少する。しかし2-ブタノン、ジオキサン及びシクロヘキサノン系で得られたポリマーの重合度は全般的に小さく、開始剤濃度を増しても重合度はあまり減少しない。同一重合条件(モノマー濃度 1.07 mol/dm³, 開始剤濃度 2.2×10^{-3} mol/dm³, 温度 50°C)で得られたポリマーの極限粘度を比較すると、酢酸エチル、ベンゼン及びDMF溶媒にくらべ、ジオキサン、シクロヘキサノン及び2-ブタノン溶媒では、得られたポリマーの極限粘度は前者の $1/4 \sim 1/7$ 位であって、重合度はきわめて低い。

次に重合物の極限粘度と重合温度との関係を図5及び図6に示す。重合温度を高めると、全般的

に重合度は減少する。

以上の結果をまとめると、溶媒は4つのグループにわけられる。グループ(1)は重合速度及び重合度がともに大きい系で、酢酸エチル及びベンゼンがこれに属する。グループ(2)は重合速度は大きい、重合度が小さい系で、ジオキサン及びシクロヘキサノンが属する。グループ(3)は重合速度及び重合度がともに小さい系で、2-ブタノンが属する。グループ(4)は重合速度は小さい、重合度がやや大きい系で、DMFが属する。しかもグループ(4)を除いて一分子停止が起っている。

4 考 察

N-ベンジルマレイミド(BzM)のDMF溶液におけるラジカル重合速度はモノマー濃度の一乗及び開始剤濃度の平方根に比例し、ポリマーの重合度はモノマー濃度を増すと増加し、開始剤濃度を増すと減少する。これらの挙動は通常のラジカル重合の挙動⁷⁾と一致している。重合が開始、生長、二分子停止(再結合)の三つの素反応から成っているとすると、重合速度(R_p)及び数平均重合度($\langle p_n \rangle$)は次式で与えられる⁷⁾。

$$R_p = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M] \quad (1)$$

$$\langle p_n \rangle = \frac{k_p}{(k_d \cdot k_t)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

ここに k_d 、 k_p 、 k_t はそれぞれ開始剤の分解速度定数、生長反応速度定数、停止反応速度定数であり、 $[M]$ 及び $[I]$ はモノマー濃度及び開始剤濃度をあらわす。

(1)式及び(2)式はBzMのDMF中の重合挙動を定性的に説明している。しかし重合速度は他の溶媒にくらべて小さく、ポリマーの重合度も酢酸エチル系にくらべて半分程になっている。AIBNの熱分解速度定数は溶媒の種類によって著しく変化しないといわれている⁸⁾ので、重合速度が小さいのは $k_p/k_d^{\frac{1}{2}}$ の値が小さくなっているためと思われる。

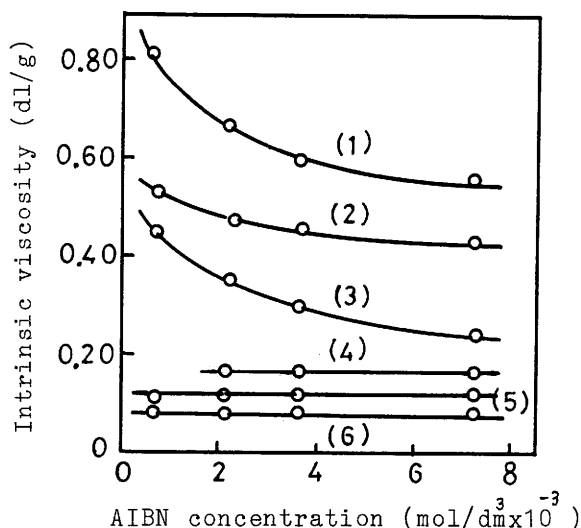


Fig.4. Intrinsic viscosity of polymer vs. AIBN concentration.
Solvent: (1) ethylacetate (2) benzene (3) DMF (4) 2-butanone (5) cyclohexanone (6) dioxane.

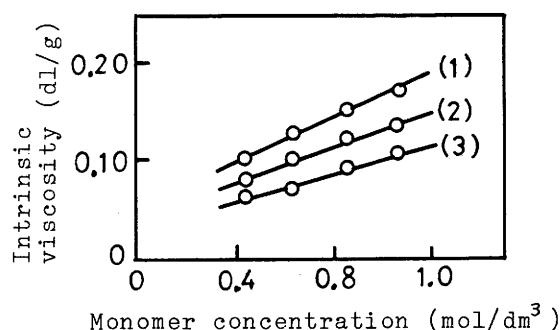


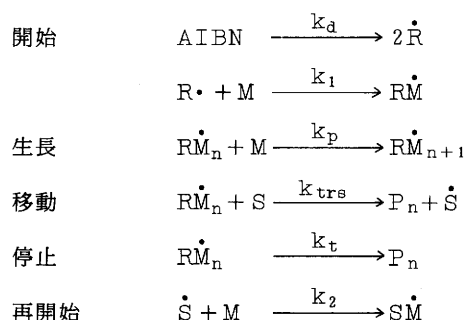
Fig.5. Temperature dependence of intrinsic viscosities of polymers polymerized in cyclohexanone on monomer concentration.
Polymerization temperature: (1) 50°C (2) 60°C (3) 70°C.

いまポリマーラジカルが溶媒によって安定化し、それによって活性化エネルギーが高くなるとしてアレニウス式を用いて重合速度の変化を計算すると、生長及び停止を含めた全活性化エネルギーが1.8 kJ/molほど高くなると、 $k_p/k_t^{1/2}$ は半減する。

このことからマレイミドの生長ラジカルが極性の大きいDMFによって安定化することは充分考えられる。

次にDMF以外の溶媒では一分子停止が主として起っている。酢酸エチル及びベンゼン中では重合速度及び重合度が大きく、ジオキサン及びシクロヘキサノン中では重合速度は大きい、重合度は小さい。

2-ブタノン中では重合速度も重合度もともに小さい。重合度が小さい原因はポリマーラジカルが溶媒への連鎖移動によると考えられる。重合度もそこで連鎖移動を含む素反応モデルを用いて重合速度及び数平均重合度を算出し、実験結果と比較した。



ここに k_d , k_1 , k_p , k_{trs} , k_t 及び k_2 はAIBNの分解速度定数, 開始反応速度定数, 生長反応速度定数, 移動反応速度定数, 停止反応速度定数及び再開始反応速度定数である。 $\dot{\text{M}}_n$ はポリマーラジカルを, Sは溶媒を, P_n は不活性ポリマーをあらわす。

〔1〕 溶媒への連鎖移動が無視されるとき, 定常状態では,

$$2k_d[\text{I}] = k_t[\dot{\text{Q}}] \quad (3)$$

$$\text{重合速度を } R_p \text{ とすると, } R_p = \frac{d(\text{M})}{dt} = k_1[\dot{\text{R}}](\text{M}) + k_p(\text{M})[\dot{\text{Q}}] \div k_p(\text{M})[\dot{\text{Q}}] \quad (4)$$

$$(3) \text{ 及び } (4) \text{ より, } R_p = k_p \frac{2k_d}{k_t} [\text{I}](\text{M}) \quad (5)$$

$$\text{次に数平均重合度を } \langle P_n \rangle \text{ とすると, } \langle P_n \rangle = \frac{k_p(\text{M})[\dot{\text{Q}}]}{k_t[\dot{\text{Q}}]} = \frac{k_p(\text{M})}{k_t} \quad (6)$$

ここに $[\dot{\text{Q}}]$ はポリマーラジカル全濃度をあらわす。

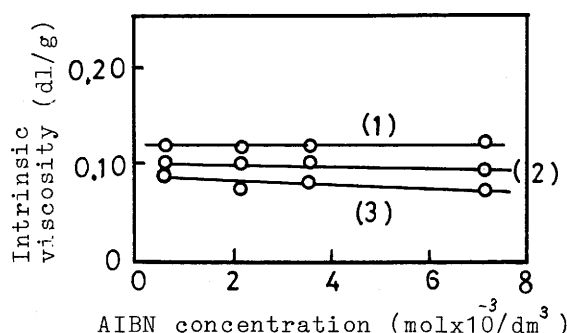


Fig.6. Temperature dependence of intrinsic viscosities of polymers polymerized in cyclohexanone on initiator concentration. Polymerization temperature: (1) 50°C (2) 60°C (3) 70°C.

(3) 及び(4) 式は酢酸エチル及びベンゼン中のBzMの重合挙動に対応していると考えられるが、重合度が開始剤濃度を高めると減少する実験結果を説明することができない。この不一致の原因は一分子停止のほかは二分子停止が混っているためと考えられる。

(2) 溶媒への連鎖移動が起こり、しかも溶媒ラジカルが活性であって重合を開始することができる時、定常状態では、

$$2k_d(I) = k_t(\dot{Q}) \quad (7)$$

$$\begin{aligned} R_p &= k_1(\dot{R})(M) + k_2(\dot{S})(M) + k_p(M)(\dot{Q}) \div k_p(M)(\dot{Q}) \\ &= k_p \frac{2k_d}{k_t}(I)(M) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\langle p_n \rangle \div \frac{k_p(M)(\dot{Q})}{k_t(\dot{Q}) + k_{trs}(S)(\dot{Q})} = \frac{k_p(M)}{k_t + k_{trs}(S)} \quad (9)$$

ここに[S]は溶媒濃度をあらわす。

(8) 及び(9) 式はジオキサン及びシクロヘキサノン中の重合挙動をよく説明している。しかし、これらの溶媒中では得られたポリマーの重合度がきわめて小さいので、溶媒ラジカルは重合の停止にも働いているのではないかと推察される。

(3) 溶媒への連鎖移動がおこるが、溶媒ラジカルは不活性であるとき、定常状態では、

$$2k_d(I) = k_t(\dot{Q}) + k_{trs}(S)(\dot{Q}) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} R_p &= k_1(\dot{R})(M) + k_p(M)(\dot{Q}) \div k_p(M)(\dot{Q}) \\ &= k_p \cdot \frac{2k_d}{k_t + k_{trs}(S)}(I)(M) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\langle p_n \rangle = \frac{k_p(M)(\dot{Q})}{k_t(\dot{Q}) + k_{trs}(S)(\dot{Q})} = \frac{k_p(M)}{k_t + k_{trs}(S)} \quad (12)$$

(11) 及び(12) 式は2-ブタノン中の重合挙動をよくあらわしている。

本実験では重合は見かけ上均一に進行し、ポリマーの沈殿は観測されない。このため生長ポリマー鎖の活性末端が沈殿したポリマー中に埋めこまれて見かけ上失活することは考え難い。しかし、重合系からマレイミドポリマーを分離し乾燥したのち再び同じ溶媒に溶かすと、ポリマーが溶解しない場合をしばしば経験する。一般にマレイミドポリマーは普通の有機溶媒に難溶である。このことから重合が見かけ上均一に進行してもミクロ的に微細な沈殿を形成する可能性が考えられる。そこでマレイミドポリマーの溶媒に対する親和性を知るため、N-ベンジルマレイミドポリマーを重合に用いた溶媒にとかし、30℃で極限粘度を測定した。結果を表3に示す。ここに試料ポリマーは、N-ベンジルマレイミドを 酸エチルに溶かし、50℃で4時間ラジカル重合させ

Table 3. Solvent effect on the intrinsic viscosity of poly N-benzylmaleimide at 30 °C.

Solvent	Intrinsic viscosity dl/g
Dioxane	0.78
Cyclohexanone	0.70
DMF	0.65
Ethylacetate	0.52
Benzene	0.52
2-Butanone	0.40

たものである。表3よりジオキサン、シクロヘキサノン及びDMFは酢酸エチル、ベンゼン及び2-ブタノンよりも良溶媒である。したがって酢酸エチル、ベンゼン及び2-ブタノン中ではポリマー鎖の生長とともに溶解性が低下してミクロ的なポリマー鎖の凝集体が生じ、活性末端が埋めこまれて一分子停止する可能性がある。これに対して、ジオキサン及びシクロヘキサノン中では連鎖移動によって生じた溶媒ラジカルが生長ラジカルと結合して見かけ上一分子停止を引き起こしていることが考えられる。

DMFは酢酸エチルやベンゼンにくらべポリマーに対する親和性が大きいので、ミクロ的な凝集体の生成よりも二分子停止が優先しているものと思われる。

以上の如く、N-ベンジルマレイミドのラジカル重合に対する溶媒の作用は複雑であるが、電子供与性のケトン及びエーテル系の溶媒では溶媒への連鎖移動が顕著におこり、重合度の低下を引き起こすと結論される。

参 考 文 献

- 1) Y. Nakayama, G. Smets, J. Polym. Sci., A-1, **5**, 1619 (1967)
- 2) 山田正盛, 高瀬 巖, 石川陽一, 蒔田宗治, 福井大工報, **17**, 61 (1969)
山田正盛, 高瀬 巖, 塚野達郎, 上田善規, 高分子化学, **26**, 401 (1969)
山田正盛, 高瀬 巖, 三島敏夫, 高分子化学, **26**, 393 (1969)
- 3) 大石 勉, 木村 規, 高分子論文集, **33**, 685 (1976)
- 4) C.H. Bamford, J.F. Bingham, H. Block, Trans. Farad. Soc., **66**, 2612 (1970)
- 5) N.B. Menta, A.P. Phillips, F. Fu-Lui, R.E. Brocks, J. Org. Chem., **25**, 1062 (1960)
- 6) Chem. Abstract, **57**, 7082i (1962)
- 7) P.J. Flory "Principles of Polymer chemistry" Cornell Univ. Press, 114, 133 (1953)
- 8) 大津隆行 "高分子合成の化学" 化学同人, 68 (1968)